

**RESIN COMPOSITION FOR TONER, AND TONER**

**Patent number:** JP2001324832  
**Publication date:** 2001-11-22  
**Inventor:** SHINJO TAKASHI  
**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD  
**Classification:**  
**- international:** G03G9/087  
**- european:**  
**Application number:** JP20000143555 20000516  
**Priority number(s):** JP20000143555 20000516

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001324832**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin composition for toner and a toner maintaining good offset resistance, low temperature fixing property and storage property and causing no fog due to production of fine powder in a developing machine. **SOLUTION:** The resin composition for toner essentially comprises a polyester block copolymer having  $3 \times 10^3$  to  $5 \times 10^4$  weight average mol.wt. and containing polyester blocks by condensation of aliphatic diols and dicarboxylic acids and polyester blocks by condensation of alicyclic diols and dicarboxylic acids.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-324832  
(P2001-324832A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001.11.22)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08

データベース\* (参考)

3 3 1 2 H 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-143555(P2000-143555)

(22) 出願日 平成12年5月16日 (2000.5.16)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 新城 隆

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業  
株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 CA08 CA17 CA18 DA06  
DA10 EA03 EA06 EA07

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【課題】 耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供する。

【解決手段】 脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ のポリエステルブロック共重合体を主成分とすることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項2】 脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなることを特徴とする請求項1記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項3】 上記ジカルボン酸類として無水フタル酸を含有してなることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項4】 ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が130℃以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない架橋ポリエステル重合体を配合してなることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真、複写機、プリンター等に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものであり、詳しくは、静電荷像を現像する方式のうちのいわゆる乾式現像方式に使用されるトナー用樹脂組成物及びトナーに関するものである。

## 【0001】

【従来の技術】電子写真等において静電荷像を現像する方式として、乾式現像方式が多用されている。乾式現像方式においては、通常トナーはキャリアと呼ばれる鉄粉あるいはガラスビーズ等との摩擦によって帯電し、これが感光体上の静電潜像に電気的引力によって付着し、次に用紙上に転写され、熱ロール等によって定着されて永久可視像となる。

【0002】定着の方法としては、トナーに対して離型性を有する材料で表面を形成した加熱ローラーの表面に、被定着シートのトナー画像を圧接触させながら通過せしめることにより行なう加熱ローラー法が多用されている。この加熱ローラー法において、消費電力等の経済性を向上させるため、及び複写速度を上げるため、より低温で定着可能なトナーが求められている。

【0003】しかしながら、上記低温定着性を改善しようとすると、トナーの一部が熱定着ローラー表面に付着しそれが紙に再転写するといったオフセット現象が起こり易くなったり、保存性が低下してしまうといった問題

がある。

【0004】これらの問題に対して、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加物等のビスフェノールA誘導体をポリエステル樹脂のジオール成分として用いることにより、低温定着性、耐オフセット性及び保存性を改善させる多くの試みがある。しかしながら、近年、ビスフェノールAに内分泌攪乱物質の疑いが持たれ、飛散し易い粉体であるトナーの原料として使用することが好ましくないと考えられ始めている。これに加えて、ビスフェノールA誘導体含有ポリエステル樹脂の使用が、トナーの染料や顔料の劣化や定着後の耐光性において問題を呈している。

【0005】このような問題を有するビスフェノールA誘導体に優先して、脂環族ジオールを用いる方法が提案されている。例えば、特開平4-337741号公報には、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール、芳香族ジカルボン酸及び3価以上の多価カルボン酸からなる多価カルボン酸類の縮重合により得られるポリエステル樹脂を結着材樹脂の主構成成分とした電子写真用トナーが開示されている。

【0006】しかし、上記公報に開示されたトナーは、多価カルボン酸で架橋することにより、耐オフセット性は改善されるかも知れないが、低温定着性は十分なものではない。

【0007】又、耐オフセット性と低温定着性とをバランスさせて上記問題に対応しようとする試みもある。これらの試みとして、例えば、低温定着性を改善しようとするための低分子量ポリエステル樹脂と、耐オフセット性を改善しようとするための高分子量ポリエステル樹脂とをブレンドする方法がある。しかし、上記方法を用いて、低分子量ポリエステル樹脂に、脂環族ジオール及び脂肪族ジオールからなるジオール成分と、ジカルボン酸成分とをランダムに縮重合して得られるポリエステル樹脂は、低温定着性と保存性や樹脂強度と関連する諸性質とのバランスが難しく、低温定着性を改善させようとすると、トナー保存性が低下したり、樹脂強度が低下し、現像機内で微粉の発生が著しくなり、カブリが出易くなるという別種の問題を引き起こすものである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の欠点を改良しようとするもので、耐オフセット性、低温定着性及び保存性のいずれも良好に保持させ、且つ、現像機内で微粉の発生によるカブリを発生させないトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物は、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックと、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロックとを分子内に含有する重量平均分子量 $3 \times 10^3 \sim 5$

$\times 10^4$  のポリエステルブロック共重合体を主成分とするものである。

【0010】請求項2記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1記載の発明のトナー用樹脂組成物において、脂肪族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分10～55モル%と、脂環族ジオールとジカルボン酸類を縮合してなるポリエステルブロック成分90～45モル%とを含有するポリエステルブロック共重合体からなるものである。

【0011】請求項3記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1又は2記載の発明のトナー用樹脂組成物において、上記ジカルボン酸として無水フタル酸を含有してなるものである。

【0012】請求項4記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～3のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物において、ガラス転移点が50℃以上であり、軟化点が120℃以下であるものである。

【0013】請求項5記載の発明のトナー用樹脂組成物は、請求項1～4のいずれかに記載の発明のトナー用樹脂組成物に、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体を含有していない架橋ポリエステル重合体を配合してなるものである。

【0014】請求項6記載の発明のトナーは、請求項1～5のいずれかに記載のトナー用樹脂組成物を含有してなるものである。

【0015】本発明で用いられる脂肪族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0016】上記脂環族ジオールは、特に限定されるものではないが、例えば、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。

【0017】上記ジカルボン酸類とは、2価のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルであり、特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、オクチルコハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸及びこれらの酸無水物、低級アルキルエステル等が挙げられる。中でも、無水フタル酸は、エステル化反応の進み易さやガラス転移点( $T_g$ )の低下を抑え得る点で好適に用いられる。

【0018】本発明で用いられる脂肪族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック(以下、

ポリエステルブロックAと略称する)と、脂環族ジオールとジカルボン酸を縮合してなるポリエステルブロック(以下、ポリエステルブロックBと略称する)の調製方法は、特に限定されるものではなく、例えば、常法に従いポリエステル縮重合反応によって得ることができる。

又、ポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとを含有するポリエステルブロック共重合体は、上記ポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとを常法に従い脱水縮重合反応及び脱ジオール縮重合反応によって得ることができる。尚、本発明で用いられる上記ポリエステルブロック共重合体の調製方法は、上記調製方法にのみ限定されるものではない。

【0019】上記ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定された。GPCは、装置として、日本ミリポアリミテッド社製の「HTR-C」を、カラムとして、昭和電工社製の「KF-800P」(1本)、「KF-806M」(2本)及び「KF-802.5」(1本)を直列につないで使用した。測定条件は、温度40℃、試料濃度0.2重量%THF溶液(0.45 $\mu$ mのフィルターを通過したもの)、注入量100 $\mu$ lとし、校正試料として標準ポリスチレンを用いた。

【0020】上記ポリエステルブロック共重合体の重量平均分子量が $3 \times 10^3$ 未満では、樹脂強度が小さくなり、得られるトナーが現像機内で微粉を発生し、カブリを起こし易くなり、 $5 \times 10^4$ を超えると、トナーの定着性が低下することがあるので、 $3 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ の範囲に限定される。

【0021】上記ポリエステルブロック共重合体におけるポリエステルブロックAとポリエステルブロックBとの含有量比は、ポリエステルブロックA10～55モル%に対してポリエステルブロックB90～45モル%であることが好ましい。上記範囲を外れると、低温定着性、保存性及び樹脂強度のバランスが悪くなり、前述するトラブルにつながるおそれがある。

【0022】本発明のトナー用樹脂組成物のガラス転移温度( $T_g$ )は、余り低くなると保存性が低下することがあるため、 $T_g$ 50℃以上であることが好ましい。尚、上記 $T_g$ は、JIS K 7121に準拠して測定されたものであり、該規格(9.3「ガラス転移温度の求め方」)に記載される中間点ガラス転移温度を意味するものである。

【0023】又、本発明のトナー用樹脂組成物の軟化点は、余り高くなると定着性が低下するため、130℃以下であることが好ましい。尚、上記軟化点は、高化式フローテスター(島津製作所社製、「CFT-500型」)を用い、表1に示されるフロー軟化点の測定条件に従って測定し、図1に示される解析用フローチャートのh/2に相当するフロー曲線上の点T(フロー軟化

点)の温度を意味するものである。

【表1】

【0024】

項 目	条 件
測 定 機 器	高化式フローテスター (島津製作所CFT-500型)
測 定 試 料	1.00 g (目開き 1.19mmのJIS標準篩通過物)
荷 重	20 Kg/cm <sup>2</sup>
ネ リ フ ィ ス	1 mmφ × 1 mm
予 備 温 度	40℃(トナー用樹脂組成物の場合80℃)
予 備 時 間	5 分
チャート速度	20 mm/min
プ ャ ン ジ ャ ー	1.0 cm <sup>2</sup>
昇 温 速 度	6±0.5 °C/min

【0025】上記軟化点は、後述する着色料として用いられる染料の種類等によって異なり、フルカレートナー用樹脂組成物にあっては、更に好ましくは120℃であり、モノクロカートナー用樹脂組成物にあっては、フルカレートナー用樹脂組成物より若干高温寄りの130℃以下であることが好ましいのである。

【0026】上記ポリエステルブロック共重合体には、ジオール成分としてビスフェノールA誘導体含有していない架橋ポリエステル重合体（以下、単に架橋ポリエステル重合体と略称する）が配合してトナー用樹脂組成物を調製することが好ましい。勿論、着色剤として用いられる後述する染料の種類によっては、架橋ポリエステルの配合の必要がない場合もあるが、特にモノクロトナー用樹脂組成物には、上記架橋ポリエステル重合体の配合によって耐オフセット性を顕著に改善することができる。

【0027】上記架橋ポリエステル重合体は、内分泌攪乱物質の疑いがあるビスフェノールA誘導体を排除するものであり、例えば、3価以上のカルボン酸類及び／又は3価以上のアルコールと、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させ、ジカルボン酸類及びジオールとを常法により縮重合させた後、ジイソシアネート化合物やエポキシ化合物等の架橋剤を反応させて得られるものである。

【0028】上記架橋ポリエステル重合体のフロー軟化点は、余り高いと、定着性が低下し、余り低いと耐オフセット性の改善効果が現出しないので、好ましくは120～200℃である。又、上記架橋ポリエステル重合体のガラス転移点( $T_g$ )は、余り低いと保存性が低下するので、好ましくは50℃以上である。

【0029】上記ポリエステルブロック共重合体に対する架橋ポリエステル重合体の配合量比は、モノクロトナー用樹脂組成物の場合、架橋ポリエステル重合体の配合量比が余り高いと定着性が低下し、余り低いと耐オフセ

ット性の改善効果が現出しないので、ポリエステルブロック共重合体20～90重量%に対して、架橋ポリエステル重合体80～10重量%であることが好ましく、フルカレートナー用樹脂組成物の場合、若干量の架橋ポリエステル重合体の含有によって耐オフセット性の改善効果が認められるが、余り多量に配合されると、かえって定着性を低下させるので、ポリエステルブロック共重合体100～80重量%に対して、架橋ポリエステル重合体0～20重量%であることが好ましい。

【0030】本発明のトナー用樹脂組成物は、本発明の目的を達成し得る範囲内で、スチレン-アクリル樹脂等のビニル系共重合樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等のポリエステルブロック共重合体に対する架橋ポリエステルの重合体以外の樹脂が含有されてもよい。尚、上記ビニル系共重合体は、架橋構造をとっていてもよい。

【0031】又、本発明のトナー用樹脂組成物には、更に、脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等が添加されてもよい。

【0032】本発明のトナーの製造方法は特に限定されないが、通常、樹脂組成物中に、離型剤、着色剤、電荷制御剤、更には必要に応じて、磁性トナー用磁性粉、流動性改善剤として疎水性シリカ等を分散混合し、熱熔融混練した後粉碎して製造される。尚、上記離型剤は、樹脂組成物の重合時に分散させておいてもよい。

【0033】上記離型剤としては、例えば、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス等のオレフィン系ワックスやパラフィンワックスなどが挙げられる。上記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、アニリンブラック、フタロシアニンブルー、キノリンイエロー、ランプブラック、ローダミン-B、キナクリドン等が挙げられ、通常、樹脂組成物100重量部に対して1～10重量部添加される。

【0034】上記電荷制御剤には、正帯電用と負帯電用との2種類がある。上記正帯電用電荷制御剤としては、

例えば、ニグロシン染料、アンモニウム塩、ビリジニウム塩、アジン等が挙げられ、負帯電用電荷制御剤としては、例えば、クロム錯体、鉄錯体等が挙げられる。これらの電荷制御剤は、通常、樹脂組成物100重量部に対して、0.1～10重量部添加される。

#### 【0035】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0036】〔フルカレートナー用樹脂組成物の製造〕  
(実施例1、2及び比較例1～4) 2リットル四つ口フラスコに、還流冷却器、蒸留塔、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を常法に従い設置し、表2に示される配合組成で、ジカルボン酸類〔無水フタル酸(PAn)〕、ジオール類〔1, 4-シクロヘキサジメタノール(CHDM)又はエチレングリコール(EG)〕及びエステル化縮合触媒〔ジブチルスズオキサイド(DBTO)〕を仕込み、200℃で、生成する水を蒸留塔より留出させながらエステル化反応させた。蒸留塔より水が留出しなくなった時点でエステル化反応を終了させ、ポリエステルブロックAを得た。

【0037】別の2リットル四つ口フラスコで、表2に示される配合組成で、同様にしてポリエステルブロック

・フルカレートナー用樹脂組成物(①～⑦)	100重量部
・荷電制御剤(保土谷化学社製、商品名「TP-302」)	3重量部
・カーボンブラック(三菱化学社製 商品名「MA-100」)	6.0重量部
・ポリプロピレンワックス(三洋化成社製 商品名「660P」)	4.0重量部

【0041】更に、上記カーボンブラックに替えて、イエローにジスアゾイエロー、マゼンタにカーミン6B及びシアンに銅フタロシアニンの各々を用いて上記同様にフルカレートナーを作製した。

【0042】上記実施例1、2及び比較例1～5で得られたフルカレートナー用樹脂組成物及びこれらを用いたフルカレートナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表2及び表3に示した。

#### 【0043】(1) 定着性(定着温度)

得られたトナー6.0重量部を粒径約50～80μmの鉄粉キャリアー94.0重量部とを混合して現像剤を作り、電子写真複写機に、該現像剤を用いて未定着画像より複数枚の複写物を作成した。複写に際して、電子写真複写機の熱定着ロールの設定温度を1℃単位で上昇させて、最低定着温度を測定した。上記最低定着温度とは、定着画像をタイプライター用砂消しゴムによって常法に従い摺擦して、設定温度を順次高めて行き、定着画像が実質的にその濃度が変化しなくなる時の設定温度を定着温度とした。

【0044】尚、電子写真複写機は、富士ゼロックス社製の「A color 686」を試験用に改造したものを

Bを得た後、先に得たポリエステルブロックAを添加して熔融混合し、蒸留塔を取り外すと共に真空ポンプを取り付け、系内を5mmHg以下に減圧し、220℃、攪拌回転数120rpmで、縮合反応で生じた遊離ジオールを系外へ留出させて、表2に示されるポリエステルブロック共重合体①～⑦を得た。

【0038】(比較例5) カルボン酸類、ジオール類及びエステル化縮合触媒を、表2に示される配合組成で、実施例1と同様な反応手順で縮重合して、ポリエステルランダム共重合体⑦を得た。

#### 【0039】〔フルカレートナーの製造〕

(実施例1、2及び比較例1～5) 得られたポリエステルブロック共重合体①～⑦及びポリエステルランダム共重合体⑦からなるフルカレートナー用樹脂組成物を用い、これらを含む下記配合物を混合し、150℃で熔融混練した後、ジェットミルで粒径約10μmに粉碎し、これに疎水性シリカ(日本アエロジル社製、商品名「R972」)0.3重量%を添加混合して各々トナーを得た。尚、フルカレートナー用樹脂組成物①～⑦は、実施例1、2、比較例1～5の順に番号順に割り付けられている。

#### 【0040】

用いた。

#### 【0045】(2) 耐オフセット性

電子写真複写機の熱定着ロールの設定温度を190℃にして、前項で用いたものと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写し、トナー定着時のオフセットの発生の有無を目視により観察し、発生が認められなかったものを「○」、オフセットの発生が認められたものを「×」と評価した。

#### 【0046】(3) 定着表面平滑性(光沢)

前項の耐オフセット性試験と同様の連続複写(熱定着ロールの設定温度:190℃)を行い、オフセットの発生がない安定した時期の試料について、定着表面平滑性をその光沢を測定して評価した。評価は、グロス50以上を「○」、グロス45以上50未満を「△」、グロス45未満を「×」とした。尚、光沢の測定は、米国ガードナー社製の光沢度計(「グロスガード」、入射角60度)を用いた。

#### 【0047】(4) 画質(カブリの有無)

第1項の定着性で得られた定着温度で前項までと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写し、複写開始より100枚目の定着画像のカブリの有無を目視により観察し、カブリが認められなかったものを「○」、カブ

リの発生が認められたものを「×」と評価した。

【0048】(5) 保存性

得られたトナーの各20g秤取して200mlの試薬ビンに封入し、50℃の恒温槽中に48時間保存した後、ホソカワミクロン社製、「パウダーテスターPT-E型」を用いて、振幅1mm、10秒間の条件で、篩試験を行い、目開き250μmの篩上の残存量が1g以下であったものを「○」、1gを超えたものを「×」と評価した。

【0049】(6) 透明性

第1項の定着性で得られた定着温度で前項までと同じ現像剤を用いて未定着画像より連続して複写したものよりランダムに試料を抜き取り、定着後のハーフトーン部分の色合いを目視で観察し、ハーフトーンが再現できたものを「○」、再現できたが、やや不満足であるものを「△」、再現できなかったものを「×」と評価した。

【0050】

【表2】

		配合組成 (モル%)				物性		
		ジカボニン酸	ジオール		触媒	重量平均 分子量 ( $\times 10^4$ )	ガラス転移点 (℃)	ガラス転移点 (℃)
		PAa	CHDM	EG	DBTO			
ブロッコ共重合体① ブロッコA/ブロッコB =10/30	ブロッコA	70	84	—	0.063	0.85	106.3	62.1
	ブロッコB	30	—	36	0.027			
ブロッコ共重合体② ブロッコA/ブロッコB =50/50	ブロッコA	50	60	—	0.045	1.28	107.8	59.0
	ブロッコB	50	—	60	0.045			
ブロッコ共重合体③ ブロッコA/ブロッコB =95/5	ブロッコA	95	114	—	0.085	0.89	124.2	76.1
	ブロッコB	5	—	6	0.005			
ブロッコ共重合体④ ブロッコA/ブロッコB =30/70	ブロッコA	30	36	—	0.027	2.80	117.2	55.9
	ブロッコB	70	—	84	0.063			
ブロッコ共重合体⑤ ブロッコA/ブロッコB =50/50	ブロッコA	50	60	—	0.045	3.50	137.4	75.2
	ブロッコB	50	—	60	0.045			
ブロッコ共重合体⑥ ブロッコA/ブロッコB =50/50	ブロッコA	50	60	—	0.045	0.28	91.5	45.0
	ブロッコB	50	—	60	0.045			
ブロッコ共重合体⑦		100	60	60	0.090	2.60	120.1	62.4

【0051】

【表3】

		樹脂組成物	定着性 (定着温度) (°C)	耐オフセット性	定着表面平滑性(光沢)	画質 ( $\Delta T^{\circ}$ )	保存性	透明性
実施例	1	ポリエステル共重合体①	125	○	○	○	○	○
	2	ポリエステル共重合体②	127	○	○	○	○	○
比較例	1	ポリエステル共重合体③	143	○	×	○	○	×
	2	ポリエステル共重合体④	134	○	○	○	○	○
	3	ポリエステル共重合体⑤	153	○	×	○	○	×
	4	ポリエステル共重合体⑥	112	×	○	×	×	○
	5	ランダム共重合体⑦	139	○	○	○	○	○

【0052】表3より明らかなように、実施例1及び2のトナーは、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性の因子となる透明性にも優れるものであって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保持されているに止まらず、高品質なものであることが判る。これに対して、比較例4のトナーは、低温で良好な定着性を示すが、耐オフセット性、保存性が悪く、且つ、カブリも発生もあって良好な画質は得られないものであり、比較例1及び3のトナーは、定着性が余り良くなく、ハーフトーンの再現も余り良くないのであった。比較例2のトナーは、若干定着温度が高いものではあったが、辛うじて従来のランダム共重合体からなるポリエステル樹脂を結着材として用いた比較例5のトナー共々合格点であった。

【0053】〔モノクロトナー用樹脂組成物の製造〕

(実施例3、4及び比較例6～10)

ポリエステルブロック共重合体の調製に用いたものと同じ縮重合装置を用い、表4に示される配合組成で、表4に示されるジカルボン酸〔テレフタル酸 (TFA)〕、ジオール類〔エチレングリコール (EG)、ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール (TEG)、1, 3-プロピレングリコール (PG)、ネオペンチルグリコール (NPG)〕及び3価のカルボン酸〔1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸 (無水) : (TMA)〕及びエステル化縮合触媒 (実施例1と同じ) を仕込み、ポリエステルブロック共重合体と同様にして架橋ポリエステル樹脂を調製した。得られた架橋ポリエステル樹脂のフロー軟化点及びガラス転移点を表4に併せて示した。

【0054】

【表4】



	配合組成 (モル%)					物性		
	ジ・カルボン酸	ジ・オール			3価の カルボン酸	触媒	フロー軟化点 (℃)	ガラス転移点 (℃)
架橋ポリエステル	TPA 100	PG 82	TEG 18	TMA 14	DBTO 0.01	143.2	62.5	
架橋ポリエステル	TPA 100	NPG 75	DEG 25	TMA 25	DBTO 0.01	136.5	60.1	
架橋ポリエステル	TPA 100	EG 40	PG 50	TEG 10	TMA 14	DBTO 0.01	128.4	58.2

【0055】得られた架橋ポリエステル樹脂に、先に得られたポリエステルブロック共重合体①～⑥及びポリエステルランダム共重合体⑦を、表5に示される配合組成に従って仕込み、更に、該樹脂組成物の濃度が、40重量%となるようにトルエンを注入し、加熱攪拌下に熔融混合した後、常圧で2時間、減圧で1時間脱溶剤してモノクロトナー用樹脂組成物を得た。

【0056】〔モノクロトナーの製造〕

- ・モノクロトナー用樹脂組成物 100重量部
- ・クロム含金染料（オリエント化学工業社製、商品名「S-34」） 1.5重量部
- ・カーボンブラック（三菱化学社製 商品名「MA-100」） 6.5重量部
- ・ポリプロピレンワックス（三洋化成社製 商品名「660P」） 4.0重量部

【0058】上記実施例3、4及び比較例6～10で得られたモノクロトナー用樹脂組成物及びこれらを用いたモノクロトナーの性能を評価するため、下記項目について、下記の方法に従って測定し、得られた結果をそれぞれ表5及び表6に示した。

【0059】（1）定着性（定着温度）

得られたトナー6.5重量部を粒径約50～80μmの鉄粉キャリアー93.5重量部とを混合して現像剤を作ったこと、及び試験に用いた電子写真複写機としてコニカ社製の「7050」を試験用に改造したものを用いたこと以外は、フルカラートナーと同様にして最低定着温度を測定した。最低定着温度の判定方法としては、摺擦材として、タイプライター用砂消しゴムに替えて綿パッドを用いて摺擦し、下式（1）で得られる定着強度が85%もしくはこれ以上の値となる設定温度を定着温度とした。尚、式（1）中の画像濃度は、マクベス社製の反射濃度計「RD-914」を使用した。

（実施例3、4及び比較例6～10）得られたモノクロトナー用樹脂組成物を用い、これを含む下記配合物を混合し、150℃で熔融混練した後、ジェットミルで粒径約10μmに粉碎し、これに疎水性シリカ（日本アエロジル社製、商品名「R972」）0.3重量%を添加混合して各々トナーを得た。

【0057】

【0060】（2）耐オフセット性

電子写真複写機の熱定着ロールの表面温度を高温部と低温部の双方に段階的に変化させて、上記未定着画像を有する転写紙のトナー像の定着を行って複写物を得た。上記転写時に、複写紙の余白部分にトナーによる汚れの発生がある、高温部と低温部の臨界温度を測定し、上記汚れの発生がない温度領域を非オフセット温度領域とし、この温度領域の幅を非オフセット温度幅とした。

【0061】（3）保存性

フルカラートナーと同じ方法で篩試験を行い、同じ基準で評価した。

【0062】（4）画質（カブリの有無）

フルカラートナーと同じ方法で観察し、同じ基準で評価した。

【0063】

【表5】

	配合組成 (重量部)		物性	
	α-エステル共重合体	架橋α-エステル	ガラス転移点 (℃)	ガラス転移点 (℃)
実施例 3	α-ロック共重合体① 70	架橋α-エステル 30	120.7	62.2
実施例 4	α-ロック共重合体② 60	架橋α-エステル 40	122.1	59.4
比較例 6	α-ロック共重合体③ 70	架橋α-エステル 30	131.6	71.4
比較例 7	α-ロック共重合体④ 60	架橋α-エステル 40	126.8	57.5
比較例 8	α-ロック共重合体⑤ 60	架橋α-エステル 40	132.9	67.3
比較例 9	α-ロック共重合体⑥ 70	架橋α-エステル 30	111.7	49.1
比較例 10	α-ロック共重合体⑦ 70	架橋α-エステル 30	129.1	62.4

【0064】

【表6】

		非オフセット 度領域 (℃)	非オフ ト温度 幅(℃)	定着性 (定着温度) (℃)	保存性	画 質 (%)
実 施 例	3	100 ↓ ~ 230 ↑	130 ↑	131	○	○
	4	100 ↓ ~ 230 ↑	130 ↑	132	○	○
比 較 例	6	100 ~ 230 ↑	124 ↑	144	○	○
	7	100 ↓ ~ 230 ↑	130 ↑	138	○	○
	8	113 ~ 230 ↑	117 ↑	145	○	○
	9	100 ↓ ~ 230 ↑	130 ↑	127	×	×
	10	103 ~ 230 ↑	127 ↑	141	○	○

【0065】表6より明らかなように、実施例3及び4のトナーは、低温でも良好な定着性を示し、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、これらの諸性能のバランスが良好に保持されて高品質なものであることが判る。これに対して、比較例6～10のトナーは、いずれも相対的に高い定着温度を示し、比較例9のトナーは、定着温度は低いが、保存性及びカブリの発生等画質が悪く、使用に供し得ないものであることが判る。

【0066】

【発明の効果】本発明のトナー用樹脂組成物は、上述のように構成されているので、着色料の染料等を強固に結着させると共に、強靱なトナー塗膜を形成し、複写紙

に強固に塗着し得るものであり、熱や機械的摩擦によって微粉化して周囲や複写紙を汚染したり、粘着性によって複写紙を無用に汚染することのないものである。

【0067】本発明のトナーは、上述のように構成されているので、低温でも良好な定着性を示すにも拘らず、耐オフセット性、保存性にも優れており、且つ、カブリも発生せず、ハーフトーンの再現性も良好であって、単にこれらの諸性能のバランスが良好に保持されているに止まらず、いずれの性能も高品質なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナー用樹脂組成物の物性解析用フローチャートである。

【図1】

